

**A T 037 673. számú, "Alagutazó mágneses ellenállás (TMR) ferromágneses/szigetelő nanoszerkezetekben (2002-2005)" című OTKA téma zárójelentése**  
**(Témavezető: Bakonyi Imre)**

A jelen OTKA pályázatban "ferromágneses fém/szigetelő/ferromágneses fém" ( $FM_1/SZ/FM_2$ ) típusú rétegelt nanostruktúrák elektrokémiai előállítását és ezek szerkezetének, mágneses és magnetotranszport tulajdonságainak vizsgálatát tűztük ki célul. Az első ferromágneses fémréteg ( $FM_1$ ) előállításában és vizsgálatában a "ferromágneses fém/nem-mágneses fém/ferromágneses fém" ( $FM/NM$ ) multirétegeken szerzett korábbi tapasztalataink alapján az előrehaladás a tervezettnél megfelelő volt. Az  $FM_1/SZ/FM_2$  szerkezetek előállításához a második ferromágneses réteg ( $FM_2$ ) leválasztását olyan körülmények között kell végezni, hogy az  $FM_1$  rétegen levő szigetelő réteget az  $FM_2$  réteg készítéséhez használt elektrolit ne károsítsa. A ferromágneses fémek elektrokémiai leválasztására általánosan használt vizes oldatoknál ez nem teljesül, ezért kidolgoztunk olyan elektrokémiai eljárást, amellyel a szigetelő réteget nem károsító, nem-vizes oldatból állíthatunk elő FM Co réteget, ez az utolsó lépés tehát megoldottnak látszik. A kritikus rész a néhány nanométeres szigetelő réteg elektrokémiai előállítása, aminek sikeres megoldására a szakirodalomban is csak egyetlen leírás található (a nanohuzalok speciális geometriájára). A fellépett nehézségek miatt ezen a téren elmaradtunk a kutatási tervhez képest és az alább ismertetendő vizsgálataink ellenére sem értünk el itt megfelelő előrehaladást. Így nem tudtuk előállítani a tervezett  $FM_1/SZ/FM_2$  típusú rétegelt nanostruktúrákat és rajtuk elvégezni az alagutazó mágneses ellenállás jelenségének tanulmányozását. Ugyanakkor az ezen célkitűzések eléréséhez az FN/NM multirétegek előállítása és szerkezeti, mágneses és magnetotranszport tulajdonságainak, különös tekintettel az ún. óriás mágneses ellenállás (giant magnetoresistance = GMR) a vizsgálata terén végzett tevékenységünk nagyon eredményesnek bizonyult, és komoly nemzetközi elismertséget szerzett kutatócsoportunknak.

A beszámolóban először az  $FM_1/SZ/FM_2$  típusú rétegelt nanostruktúrák előállítása érdekében folytatott azon tevékenységünket ismertetjük, amelyek még nem vezettek publikálható eredményekre, majd az ehhez kapcsolódóan az FM/NM típusú multirétegeken végzett vizsgálataink már nagyrészt publikált eredményeit foglaljuk össze.

A kutatások kezdetén összeállítottuk a pályázat eredeti részletes munkatervében ismertetett mikroelektróda készítő berendezést, melynek segítségével megbízhatóan tudtunk előállítani mikroelektródákat. Az eljárás abban áll, hogy egy mintegy 100  $\mu m$  vastagságú Cu huzalt üvegbe forrasztunk, majd az üveg végének lecsiszolásával szabaddá váló Cu huzalt elektrokémiai úton 10-100  $\mu m$  mélységig kimarjuk. Az így keletkezett hengeres üregbe – a fenekén lévő Cu huzalt katódként használva – fémeket elektrolizáltunk. A korábbi OTKA pályázataink keretében hagyományos FM/NM típusú síkfilm multirétegek előállításához kidolgozott impulzusüzemű elektrolizáló eljárással ebbe a kimart üregbe különböző mágneses fémeket és nanoskálájú mágneses/nem-mágneses Co-Cu/Cu multiréteges hengereket választottunk le néhány  $\mu m$  összvastagságban. A kontaktálás érdekében az üreg fennmaradó részét Cu fém elektrolizálásával töltöttük ki. A rendkívül kis méretű és így kis ellenállású mintákon a szokásos ezüstpasztás eljárással sajnos nem tudtunk olyan megbízható kontaktust kialakítani, amivel reprodukálható ellenállásmérést lehetett volna végezni, ami pedig feltétele lett volna a mágneses ellenállásvizsgálatoknak.

Az eredeti munkatervnek megfelelően üzembe helyeztünk egy erre a célra épített szolenoid és tápegység felhasználásával egy új magnetotranszport mérőhelyet a mágneses ellenállás kis terekben történő mérésére.

Az  $FM_1/SZ/FM_2$  típusú rétegelt nanostruktúrák előállításához a szigetelő réteg kialakítása történhet az első lépésben leválasztott mágneses réteg ( $FM_1$ ) oxidációjával és ezzel kapcsolatban az alábbi kísérleteket végeztük. Mivel a mikroelektródás elrendezés nem felelt meg az előzetes várakozásoknak, ahhoz, hogy a szigetelő réteg kialakításához szükséges oxidációt ettől függetlenül tanulmányozhassuk, nagyobb felületű mintákon kezdtünk kísérleteket. Ennek során mintegy  $2\text{ cm}^2$  felületű Cu katódra Ni rétegeket választottunk le elektrolitikusan a 10 nm és 100 nm közötti vastagság tartományban. Optikai mikroszkópos vizsgálat alapján folytonos bevonatot tudtunk így felvinni, majd ennek anódos oxidációjára végeztünk kísérleteket. Az oxidációt különféle kémhatású (savas és lúgos) közegekben 100-1000 s polarizációs idővel végeztük. Az oxidációt követően tapasztaltunk bizonyos ellenállás-növekedést, ami azonban nem volt monoton függvénye a polarizációs paramétereknek. Az is világossá vált, hogy csak olyan elektrolitok felhasználásával sikerül oxidréteget kialakítani a nikkelt bevonaton, ami a hordozóként használt rézzel az oxidáció körülményei között nem lép kölcsönhatásba, vagy ugyancsak oxidréteg kialakulásához vezet. Ez egyben azt is jelenti, hogy az optikai becslés alapján folytonosnak látszó bevonat nem fedi tökéletesen a Cu hordozót. Ha az oxidréteg kialakítását olyan közeg felhasználásával próbáltuk elérni, amelyben tiszta (tömbi) nikkellel végzett kísérlet bizonyította az oxidáció lehetőségét, a bevonatmentes hordozó viszont oxidréteg képződése nélkül oldódott, akkor az oldatban minden alkalommal megjelentek az oldott  $Cu^{2+}$  ionok. Ez egyrészt a nikkelt bevonat nem folytonos mivolta, másrészt a mintakezelés során bekövetkezett sérülése miatt fordulhatott elő.

Az első ferromágneses réteg (Ni) felületén kialakítandó szigetelő oxidréteg létrehozására vonatkozólag végzett anódos oxidációs kísérletek során azt találtuk, hogy NaOH oldatban állandó potenciálon vagy állandó árammal végrehajtott oxidációval a Ni felület optikai minősége nem változik. Bár az oxidréteg képződése mind az elektrokémiai adatokból, mind a szakirodalom adataiból nyilvánvaló, ennek ellenállását a sérülés veszélye nélkül nem tudtuk megmérni. Az oxidréteg vastagságát és egyenletességét megbecsülni is problematikus.

Viszonylag vastag oxidréteget sikerült továbbá előállítani szuszpenziós lúgos PbO fürdőből. Ez esetben a leválasztási idő növelésével az oxidréteg színe szemmel láthatóan is változik. A réteg szigetelő jellege vastag bevonat esetén kézi műszerrel, az elektromos hozzávezetés egyszerű hozzáérítésével is ellenőrizhető. Az elemanalízis tanúsága szerint ebben az esetben nem maga a Ni alkotja az oxidot, hanem ebben számottevő mennyiségű ólom is van, így  $PbO_2$  képződését lehet valószínűsíteni. Az így kapott bevonaton a nem-vizes közegből leválasztott kobalt csak igen gyengén tapad, így a teljes rétegrend kialakítását célzó eljárás további fejlesztésre szorul.

Kitűnt ezekből a vizsgálatokból, hogy a mechanikai kontaktálással történő ellenállás mérés nem megbízható olyan esetekben, amikor egy alap fémrétegen kialakított nagyon vékony ( $<100\text{ nm}$ ) szigetelő réteg ellenállását akarjuk megmérni, mert a kontaktálás óhatatlanul a vékony oxidréteg sérülését okozhatja. Ez azt jelzi, hogy az ilyen vizsgálatok további folytatásához elkerülhetetlennek tűnik fizikai leválasztási módszerek (párolgztatás, polasztás) és esetleg litográfias eljárások bevonása a kontaktusok kialakításánál.

Kísérleteket folytattunk a második ferromágneses réteggént ( $FM_2$ ) használandó Co réteg nem-vizes elektrolitokból történő előállítására. A Co réteg leválasztását vízmentes dimetil-formamid oldószer (képlet:  $(CH_3)_2NCHO$ , =DMF), vízmentes kobalt(II)-bromid ( $CoBr_2$ ) és kobalt(II)-klorid ( $CoCl_2$ ) sók, valamint esetenként egyéb vízmentes vezetősók felhasználásával végeztük. Mivel dimetil-formamid közegben működő referencia elektródra az irodalomban nem találtunk adatot, a leválasztásokat minden esetben állandó árammal végeztük. Hordozóként Cu lemezt, segédelektrodként kobalt fémet használtunk, ennek oldódása révén az elektrolitból elhasznált kobaltot pótoltuk. A kobalt sók koncentrációja  $0,05\text{ mol/dm}^3$  volt. A kapott kobalt bevonatok minősége változó, a fényes, összefüggő és viszonylag jól tapadó bevonatoktól egészen a fekete, aprószemcsés, porszerűen lepergő fémszemcsékig. Az optimális katódos áramsűrűség az adott kobaltkoncentráció mellett -5

$\text{mA/cm}^2$  körül volt, függetlenül az alkalmazott kobalt só anionjától és az egyéb anyagok koncentrációjától. Megállapítottuk, hogy a bevonat optikai minősége nem függ az olyan vezetősók koncentrációjától, melyek az oldott fémkomplex összetételét befolyásolják. Például  $\text{CoBr}_2$  só mellett alkalmazott egyéb bromid sók, melyek az oldatbeli  $\text{CoBr}^+$ ,  $\text{CoBr}_3^-$ ,  $\text{CoBr}_4^{2-}$  ionarányért felelősek, nincsenek hatással a kapott bevonat minőségére. A leválasztások során kipróbáltunk számos olyan adalékanyagot, melyek vizes közegben segítik a bevonatok egyenletes eloszlását, a belső feszültségek levezetését és a jó tapadását (például: szacharin, tiokarbamid, nátrium-dodecilszulfát, polietilén-glikol stb.). Ezek legelőbbje hatástalan a DMF közegből leválasztott bevonatra. Egyedül a szulfaminsav adalék esetében tapasztaltunk lényeges fényesítő és tapadást segítő hatást. Több módszerrel is összehasonlítottuk a szulfaminsavval és anélkül leválasztott bevonatokat. Az elemanalízis eredménye szerint a kobalton kívül fémes komponens a bevonatban nincs jelen, az elektronmikroszkóp analízis által mutatott oxigén valószínűleg felületi szennyező, és a leválasztás utáni spontán oxidáció eredménye. A röntgendiffrakció fcc szerkezetű kobalt jelenlétét mutatta, amely követi a Cu hordozó textúráját. A Co rácsot a pordiffrakciós standard adataival összehasonlítva enyhén tágultnak találtuk, de egyéb fázis (pl. oxid) jelenléte nem volt kimutatható. A rácsátlósulás szulfaminsav jelenlétében történő leválasztáskor kisebb volt, mint az adalék nélküli esetben. A bevonatok szobahőmérsékleten ferromágnesesnek bizonyultak, azonban a koercitív erők jóval nagyobbak (200-350 Oe) voltak, mint a vizes közegből leválasztott kobalt minták esetében (kb. 30-50 Oe). A szulfaminsav adalék a leválasztás során a koercitív erő csökkenése irányában hatott.

A tervezett  $\text{FM}_1/\text{SZ}/\text{FM}_2$  nanoszerkezeteknél az 1 és 2 rétegnek eltérő koercitív erővel kell rendelkeznie. Ezért kísérleteket végeztünk olyan  $\text{FM}_1/\text{Cu}/\text{FM}_2/\text{Cu}$  szekvenciájú multirétegek előállítására, ahol mindkét FM réteg egy kobalt dús Co-Cu ötvözet, de a vastagságuk és/vagy az összetételük különböző, amivel a koercitív erő változtatható. Ehhez a korábban a mágneses/nem-mágneses rétegpárokból álló multirétegek készítésére írt elektrokémiai leválasztásvezérlő programot módosítottuk négyes rétegcsoportokból felépülő multirétegek előállítására. Ezen újfajta multirétegek előállítási kísérletei, valamint mágneses és magnetotranszport tulajdonságainak vizsgálata jelenleg is folyik. Itt az okoz nehézséget, hogy míg az egyforma vastag Co rétegekből felépülő Co/Cu multirétegeknél a koercitív erőt változtatni tudjuk például a Co réteg vastagságával, addig az eltérő  $d_1$  és  $d_2$  vastagságú Co rétegekből felépülő  $\text{Co}(d_1)/\text{Cu}/\text{Co}(d_2)/\text{Cu}$  típusú multirétegeknél egyetlen koercitív erővel rendelkező hiszterézisgörbét kapunk, a két egyedi koercitív erő nem jelenik meg külön-külön. Nyilvánvalón itt is az előállítási technológia további finomítására és a vizsgálatok folytatására van szükség.

Szakirodalmi adatok felhasználásával Fe-Co-Cu/Cu multirétegeket is előállítottunk elektrolízissel, mert ilyen rendszerekben még hatékonyabban lehet változtatni az összetétel szabályozásával a kétféle mágneses réteg koercitív ereje közötti eltérést, ami a TMR jelenség megfigyeléséhez szükséges követelmény. Az ezen multiréteg családon kapott kísérleti eredmények feldolgozása jelenleg is folyamatban van.

Mivel nanoszerkezetekben az egyes alkotó rétegek közötti határrétegek (interface-ek) élessége döntő hatással van a magnetotranszport tulajdonságokra, a fenti kísérleti munkákkal párhuzamosan további kutatásokat végeztünk arra vonatkozólag, hogy az elektrokémiai előállítási körülmények, amelyeknek fontos szerepük van ezen interface-ek kialakulásában, miképpen befolyásolják a magnetotranszport viselkedést, illetve a mikroszerkezetet.

Vizsgáltuk az impulzusos leválasztásnál alkalmazott kontroll módszer hatását a mágneses ellenállásra [A.3]\*. A potenciosztatikus módszernél (P) a leválasztás során a katódpotenciált vezéreljük, míg a galvanosztatikuss módszernél (G) a cellán átfolyó áramot. A mágneses/nem-mágneses multirétegek hagyományos impulzusüzemű elektrokémiai előállításánál mindkét fajta réteget ugyanolyan kontroll módszerrel választják le (P/P vagy G/G módszer). Az [A.3] közleményben javasoltuk, hogy a leválasztás optimálisabban végezhető el, ha a mágneses réteget galvanosztatikusan, a nem-mágneses réteget pedig potenciosztatikusan választjuk le (G/P módszer). Megmutattuk, hogy egy adott magnetotranszport viselkedés (a mágneses ellenállás térfüggése) esetenként mindhárom kontrollmódszerrel elérhető, amennyiben megfelelően választjuk meg mindegyik módszernél a konkrét leválasztási paramétereket (impulzusamplitúdók és impulzushosszak). Ugyanakkor azt is megmutattuk, hogy bizonyos típusú kívánt mágneses ellenállás térfüggés (pl. elegendően nagy mágneses ellenállás viszonylag kis mágneses térben) csak meghatározott körülmények között érhető el (pl. a G/G módszernél egyáltalán nem). A korábbi ilyen jellegű szakirodalmi utalásokkal összhangban rámutattunk, hogy ennek az az oka, hogy a nemesebb, nem-mágneses réteg (Cu) leválasztási impulzusa alatt az előző impulzussal leválasztott kevésbé nemes, mágneses fém (Co vagy Ni) vagy az ún. cserereakció révén kicserélődik az oldat  $\text{Cu}^{2+}$  ionjaival (G/G módszer), vagy – a G/P és P/P módszereknél – nem optimális Cu leválasztási potenciál esetén részben visszaoldódhat. Mivel az egyedi rétegek vastagságát az impulzus alatt a cellán átfolyó eredő töltéssel szabályozzuk, a mágneses réteg mindkét esetben vékonyabb, a nem-mágneses réteg pedig vastagabb lesz a beállított nominális rétegvastagságnál. Ez a változás, amit a leválasztott multirétegek közvetlen kémiai analízisével kísérletileg is igazoltunk [A.3,A.5,A.9], akár közel másfél nm értéket is elérhet, ami egyes esetekben már összemérhető a nominális rétegvastagságokkal és így drasztikusan befolyásolhatja a mágneses és magnetotranszport tulajdonságokat. Megmutattuk [A.3], hogy a Cu leválasztási potenciál szabályozásával erőteljesen befolyásolható a mágneses réteg visszaoldódásának mértéke, ugyanakkor pedig a valóságban nominálisan nagyon vékony Cu réteg esetén is leválhat olyan vastag Cu réteg, hogy a kapott multiréteg igen nagy GMR-t mutasson. Ezek alapján megállapítottuk, hogy a fenti kémiai reakciók ugyan nem akadályozzák meg, hogy nagy óriás mágneses ellenállású multirétegeket készítsünk, de ennek az az ára, hogy nagy GMR-t csak nagy mágneses terekben érhetünk el, amit szuperparamágneses tartományok kialakulásával magyaráztunk később, mint azt majd a beszámoló további részében ismertetjük.

Az egyes rétegek vastagságának a nominális értékekhez képest való megváltozását nemcsak kémiai analízissel, hanem keresztmetszeti transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatok során felvett elemtérképpel is igazoltuk [A.2,A.9]. Ezek a felvételek, a közvetlen keresztmetszeti TEM szerkezetvizsgálatokkal [A1,A.9] együtt jól megmutatták, hogy valóban nanoskálájú multirétegek alakulnak ki az impulzusüzemű elektrolízis során. Röntgendiffrakciós méréseink [A.9] szerint a multirétegekre jellemző ún. szatellitcsúcsok is megfigyelhetők voltak, amelyekből a rétegpárok ismétlődési periódusát lehetett meghatározni, amik általában jó egyezésben voltak a nominális, illetve keresztmetszeti TEM periódus adatokkal. A szerkezetvizsgálatok során [A.9] összehasonlítottunk azonos körülmények között viszonylag durva felületű Ti hordozóra, illetve nagyon nagy felületi simaságú Si-Ta/Cu hordozóra leválasztott multirétegeket, ahol a Si lapkára párologtatással vittünk fel 5 nm vastag

\*A szögletes zárójelben megadott hivatkozások az OTKA pályázathoz kapcsolódó, a beszámoló végén felsorolt publikációk, előadások és poszterek sorszámaát jelelik.

Ta puffer és 20-100 nm vastag Cu alaprétegeket. Lényegesen hibamentesebb szerkezetű multirétegeket kaptunk a simább felületű Si/Ta/Cu hordozón, amit az erősebb intenzitású szatellitcsúcsok és a lényegesen jobb textúra jelzett. A szerkezeti különbségek hatása jelentkezett a GMR viselkedésben is, mint azt majd később ismertetjük.

Kísérleteket kezdtünk arra vonatkozólag is, hogy az első mágneses fémrétegre nem-mágneses fémet vigyünk fel, mert ez utóbbi oxidációjával is ki lehet alakítani a szigetelő réteget. Erre a célra először a Co-Cu rendszert választottuk és részletesen vizsgáltuk G/P módszerrel leválasztott Co-Cu/Cu multirétegek esetén, hogy az egyes rétegek vastagságának függvényében milyen az alkotó elemek nukleációja egymáson és ennek milyen a hatása a mikroszerkezetre és a magnetotranszport sajátságokra [A6]. Fontos megemlíteni, hogy ezek a vizsgálatok olyan mintákon történtek, amelyeknél a Co visszaoldódását a Cu leválasztó impulzus alatt sikerült teljesen kiküszöbölnünk egy elektrokémiai módszerrel, amelynek kidolgozására az egyik résztvevő által vezetett, F032046 sz. OTKA pályázat keretében került sor. Ennek a módszernek köszönhetően a szakirodalomban első ízben történhettek vizsgálatok olyan elektrolitikus multirétegeken, ahol a tényleges rétegvastagságok megegyeztek a névleges értékekkel. Ez tette lehetővé, hogy az elvégzett mágneses és magnetotranszport vizsgálatok alapján fontos következtetéseket tegyünk a nukleációra. Azt találtuk, hogy míg a  $\text{Co}_{95}\text{Cu}_5$  mágneses réteg 1 nm effektív rétegvastagság esetén is képes folytonos bevonatot képezni Cu felületen, addig a mágneses rétegre leváló Cu fém effektív vastagságának 2 nm felett kell lennie a teljes borítottsághoz. Ez azt jelenti, hogy legalább ilyen vastag Cu réteget kell leválasztani az anódos oxidációval létrehozandó szigetelő oxidréteg létrehozásához, mert a mágneses rétegeket teljesen el kell választani egymástól, hogy ne lehessen közvetlen kicserélődési kölcsönhatás a mágnesezettségeik között. A fenti megfigyelés egyúttal magyarázatot szolgáltat arra a szakirodalmi tapasztalatra is, hogy elektrolitikus multirétegek esetén a GMR nem mutat oszcillációt a Cu réteg vastagságának függvényében, míg a fizikai módszerekkel készült multirétegeknél ilyen oszcilláció általában jól megfigyelhető.

Azt is megállapítottuk [A.6], hogy ha a Co-Cu/Cu multirétegekben mind a mágneses, mind a nem-mágneses réteg kb. 1 nm vastagságú vagy ennél vékonyabb, akkor egyik réteg sem lesz folytonos és a mágneses ellenállás részben a granuláris anyagokra jellemző viselkedést mutat, amelyeknél telítés csak nagy mágneses terekben érhető el. Ezt a viselkedést szuperparamágneses tartományok jelenlétével magyaráztuk, amint azt majd a beszámoló további részében tárgyaljuk.

Vizsgáltunk elektrolitikus Ni-Cu/Cu multirétegeket is, különös tekintettel a fürdő pH hatására [A4]. Azt találtuk, hogy a mágneses réteg (Ni-Cu) növekedési módja erősen függ a pH-tól és vékony Cu rétegek esetén itt is erőteljes az alább tárgyalandó szuperparamágneses járulék a mágneses ellenálláshoz. Ez utóbbi jelzi, hogy a Co-Cu rendszerhez hasonlóan a Ni-Cu rendszernél is van nukleációs aszimmetria.

Még nem tisztázott annak oka, hogy a Cu és Co, illetve a Cu és Ni elempárok egymáson való nukleációja miért mutat aszimmetrikus viselkedést. A nukleációs szakirodalomban általában az alapréteg és a felvitt másfajta atomok (film, bevonat) atomjainak tömbi anyagokon megállapított felületi energiáinak figyelembevételével szokták értelmezni, hogy a bevonat egyenletes réteget képez-e (Frank-van der Merwe növekedési mód), háromdimenziós szigetek formájában nő-e (Volmer-Weber növekedési mód) vagy egy vékony, 1-2 atomréteges bevonaton háromdimenziós szigetek képződnek-e (Stranski-Krastanov növekedési mód). Figyelembe véve a Cu és Co, illetve Cu és Ni elempárok rácsparaméterei (atomátmérő) közötti kicsi, de nem elhanyagolható különbséget (kb. 2 %), azt javasoltuk [C.1], hogy ezt a tényt is figyelembe kell venni a magyarázat kidolgozásánál. Erre azért van szükség, mert míg egy Cu felületen a felvitt kisebb méretű Co atomok úgy tudnak monoréteget képezni, hogy "kényelmesen" elférnek a Cu felület feletti alkalmas rácshelyeken, addig a Co felületen a felvitt nagyobb méretű Cu atomokat ugyanígy elhelyezve a megfelelő rácshelyeken, nyilvánvalóan kisebb hely áll rendelkezésükre, mint amennyire szükségük lenne egy

feszültségmentes elrendeződéshez. Párologtatott Co és Cu rétegeken végzett kísérletek alapján is azt találták [Eckl et al., J. Appl. Phys. **75**, 362 (1994)], hogy míg a Cu felületen a Co már alacsony monoréteg borításnál is folytonos bevonatot képez, addig Co felületen a Cu atomok csak magas effektív monoréteg borításnál fedik le teljesen a felületet. Ezt azzal magyarázták, hogy a nagyobb Cu atomok főleg a Co felület szemcsehatárainál kezdenek először leválni, mert ott a Co atomok között nagyobb távolságok is előfordulnak, azaz inkább van hely a nagyobb Cu atomok számára, hogy egy kristálycsírátként alkossanak, amelyeken azután már háromdimenziósan folytatódhat a rétegnövekedés. Ezáltal mintegy Cu szigetek keletkeznek, amelyek később – elegendően nagy effektív borítottságnál – laterálisan összeérnek és csak ekkor következik be a Co felület teljes beborítása Cu atomokkal. Ezek az eredmények jó összhangban vannak az általunk ismertetett elképzelésekkel a rétegek kezdeti nukleációjáról és növekedéséről.

A fentiek alapján az elegendően vékony (mindössze néhány nanométer vastagságú), de még folytonos rétegek előállítása általában nagy problémát jelent. Még egyébként optimális leválasztási körülmények között is jelentős szerepe van a rétegeképződésnél a nukleációnak, különösen ilyen vékony rétegek esetében. A nukleáció laterális homogenitását viszont erősen befolyásolja a felület durvasága, mint az a fentebb ismertett vizsgálatainkból is kitűnt. Ezen tapasztalatok alapján célszerűnek látszott, hogy az eddig általában használt durva felületű (mechanikailag csiszolt Ti és Cu) hordozók helyett szilíciumlapkákra párologtatott vékony fémrétegeket használjunk alapréteggént, amelyek lényegesen jobb felületi simaságot biztosítanak. A jövőben ezt a technológiát fogjuk követni, azt is remélve, hogy így módon a multirétegek képződésének olyan finomabb részletei is tanulmányozhatóak lesznek, amelyeket eddig egyáltalán nem tudtunk megfigyelni.

A nanométeres mágneses rétegeknél gyakori a szuperparamágneses (SPM) tartományok kialakulása, amelyek nemcsak a mágneses, de a magnetotranszport tulajdonságokat is befolyásolják, különös tekintettel a telítés eléréséhez szükséges mágneses tér erőteljes megnövekedésére. Ha egy ferromágneses anyagminta méretét nagyon lecsökkentjük, akkor egy kritikus méret alatt már nem tud ferromágneses doménekre felhasadni és egydoménes marad. Amennyiben ezen kis mintadarab anyaga rendelkezik elegendően erős mágneses anizotrópiával, akkor a mágnesezettség az anizotrópia valamelyik könnyű tengelyének irányában áll stabilan. Ha azonban a minta eredő mágneses anizotrópia energiája kisebb lesz a termikus gerjesztések  $kT$  energiájánál (például a méret további csökkentésével vagy a hőmérséklet növelésével), akkor az anizotrópia nem képes többé a mágnesezettséget valamelyik könnyű irány mentén megtartani, a mágnesezettség iránya véletlenszerűen fluktuálni fog és fellép az SPM állapot, amelyben a részecske mágnesezettségének időbeli átlaga zérus lesz. Az általunk vizsgált anyagokon az SPM állapotba való átmenet a 10 nm körüli méretskálán következik be. Az ilyen SPM tartományok mágnesezettségének telítéshez tartása nagyon lassú, azt az  $L(x)$  Langevin-függvény írja le ( $x = \mu H/kT$ , ahol  $\mu$  az SPM tartományok átlagos mágneses momentuma), és a telítési tér több tíz kilooersted is lehet, a tartomány mágneses momentumának nagyságától és a hőmérséklettől függően.

Egy korábbi OTKA pályázatunk keretében már kaptunk olyan kísérleti eredményeket, amelyek jelezték, hogy elektrolitikus Ni-Cu/Cu multirétegekben előfordulhatnak SPM tartományok, amelyeknek a fő hatása az, hogy a mágnesezettséghez hasonlóan a mágneses ellenállás is csak nagyon lassan telítődik a külső mágneses tér növelésével. A mostani vizsgálatok során ezért megpróbáltuk a mágneses ellenállás térfüggésének kvantitatív analízisével megérteni, hogy mi okozza a lassú telítődést.

A szakirodalomban már korábban ismert volt [Gittleman és mtsai., Phys. Rev. B; Zhang, Appl. Phys. Lett. **61**, 1855 (1992); Wiser, J. Magn. Magn. Mater. **159**, 119 (1996)], hogy ún. granuláris mágneses anyagokban, amelyek nem-mágneses mátrixba ágyazott SPM részecskekből állnak, a mágneses ellenállás térfüggését az  $[L(x)]^2$  kifejezés írja le. Egyes granuláris anyagok mérési eredményeinek vizsgálatával Hickey, Wiser és mtsaik [Phys. Rev.

B 51, 667 (1995)] azt tapasztalták, hogy azokban az esetekben a térfüggést az  $L(x)$  kifejezés írja le. Ennek magyarázatára Wiser [J. Magn. Magn. Mater. **159**, 119 (1996)] dolgozott ki egy modellt, ami szerint, ha a kis mágneses tartományok nem mindegyike SPM viselkedésű, hanem vannak nagyobbak is, amelyek már ferromágneses (FM) viselkedést mutatnak, akkor a mágneses ellenállás térfüggésében valóban fellelő egy  $L(x)$ -szel arányos tag.

Az általunk vizsgált elektrolitikus Co-Cu/Cu multirétegeken azt tapasztaltuk, hogy elegendően nagy mágneses terekben a mágneses ellenállás térfüggése nagyon jól leírható az  $L(x)$  függvényvel. Ezt úgy interpretáltuk [A.5], hogy a multirétegeinkben a mágneses rétegek egyes tartományai FM viselkedésűek, míg vannak tartományaik, amelyek SPM viselkedést mutatnak. Amikor a vezetési elektronok egy "FM tartomány/nem-mágneses tartomány/SPM tartomány" útvonal végén (vagy egy fordított útvonal végén) szenvednek spinfüggő szórást, akkor az  $L(x)$  típusú mágneses ellenálláshoz adnak járulékot (FM-SPM járulék). A kvantitatív analízishez azt az eljárást javasoltuk, hogy a nagyterű részt  $L(x)$ -szel fittelve a kísérleti adatokból kivonjuk a fittelt görbét, és amit maradékként kapunk, az nem más, mint az "FM tartomány/nem-mágneses tartomány/FM tartomány" útvonal végén spinfüggő szórást szenvedő elektronok járuléka a mágneses ellenálláshoz. Ez utóbbi járulék megegyezik a hagyományos, csak FM tartományokat tartalmazó mágneses/nem-mágneses multirétegeken megfigyelt GMR járulékkal (FM-FM járulék).

Ezt az analízist alkalmazva, számos Co-Cu/Cu multiréteg sorozaton vizsgáltuk [A.5,A.7-A.10] a mágneses ellenállás térfüggését és szétválasztottuk az FM-SPM és FM-FM típusú GMR járulékokat. Bár közvetlen szerkezetvizsgálatokkal [A.9] még nem sikerült kimutatnunk ezen rendkívül kicsi SPM tartományokat és így azt sem, hogy hol helyezkednek el (az FM részekről mágnesesen lecsatolt SPM szigeteket képeznek-e a mágneses rétegben vagy esetleg a mágneses/nem-mágneses rétegek határátmeneténél helyezkednek-e el), a dekomponálási módszerrel legalább kvantitatíven jellemezni tudtuk átlagos méretüket. Mágneses méréseket is végezve ugyanazon mintákon és különböző hőmérsékleteken, meglepően jó egyezést kaptunk a mágneses ellenállásból meghatározott SPM momentum értékekre [A.10]. Részletesen vizsgáltuk [A.8] a fűrdőösszetétel és a rétegvastagság hatását az SPM momentum méretére, valamint az FM-SPM és FM-FM járulék arányára.

Egy fontos következménye az általunk kidolgozott analízisnek, hogy így kvantitatíve jellemezhető az SPM járulék a GMR-hoz az előállítási paraméterek függvényében. Ennek az a jelentősége, hogy így képet kapunk arról, milyen körülmények között kerülhet el az SPM tartományok kialakulása, mert ezek jelenléte növeli a mágneses ellenállás telítéséhez szükséges mágneses teret, így csökken az ellenállásváltozás térérzékenysége, ami ezen nanostrukturák szenzorikai alkalmazása szempontjából nem kedvező. A mágneses ellenállás ilyen dekomponálási módszere nemcsak az elektrolitikus multirétegek mágneses ellenállásának tanulmányozására használható, mert az SPM tartományok más előállítási módszerek esetén is kialakulnak. Már meg is jelent a szakirodalomban egy közlemény [Ishiji and Hashizume, Jpn. J. Appl. Phys. A **45**, 4187 (2006)], amelyben a közreműködésünkkel ugyanezt a dekomponálási módszert alkalmazták porlasztott Co/Cu multirétegek GMR viselkedésének megértésére. Ezen analízis eredményei szerint az alapréteg mért felületi durvasága egyértelműen hatással van a rá felvitt multiréteg GMR viselkedésére (nagyobb felületi durvaság elősegíti az SPM tartományok kialakulását). Ez összhangban van azzal, amit az általunk a durva felületű Ti és sima felületű Si-Ta/Cu hordozókra elektrolitikusan leválasztott Co-Cu/Cu multirétegek GMR dekomponálási eredményeinek összehasonlításával kaptunk [A.9].

Az elektrolitikus multirétegek előállítása és magnetotranszport tulajdonságainak vizsgálata terén elért eredmények alapján a résztvevő kutatók a pályázat kezdetétől számítva már eddig 10 nemzetközi folyóirat közleményt publikáltak [A.1-A.10], amelyek összesített impaktfaktora több, mint 19 és már eddig 20 hivatkozást kaptak rájuk. Az A.1, A.2 és A.7 publikációk konferencia előadások anyagai, míg a többi publikáció nagyobb terjedelmű

reguláris folyóiratcikk. A résztvevő kutatók az OTKA pályázat időtartama alatt a pályázat témakörében felkérést kaptak egy könyvfejezet megírására [C.1] és 13 meghívott előadás tartására nemzetközi konferenciákon [D.1-D.13], amelyek közül háromnak az anyaga nyomtatásban is megjelent [A.7,B.1,B.2]. A [B.1] és [B.2] közlemények a szakterület áttekintése mellett a GMR viselkedést mutató elektrolitikus multirétegekkel kapcsolatos teljes szakirodalmi bibliográfiát is tartalmaznak. A meghívott előadások közül különösen rangosak voltak a “206th Meeting of the Electrochemical Society (2004)” [B.1] és a “Gordon Research Conference on Electrodeposition (2004)” [B.2] rendezvényekre kapott felkérések. Mindezekon túl egy további szóbeli előadást tartottak [E.1] és két posztert mutattak be [F.1,F.2] nemzetközi tudományos rendezvényeken.

Megemlítjük még, hogy 2002. októberében Budapesten sikerrel megrendeztünk másodízben egy nemzetközi tudományos műhelyt az elektrolitikus nanoszerkezetek (Electrodeposited Nanostructures, EDNANO) témakörben, melyen a mintegy 45 résztvevő fele külföldi volt és 14 szóbeli előadás mellett 10 poszter bemutatására került sor. Az EDNANO rendezvény sikerét jelzi, hogy hozzávetőleg hasonló részvétellel a sorozat folytatódott (EDNANO-3: Newcastle, Anglia. 2004; EDNANO-4: Drezda, Németország, 2006) és az EDNANO-5 (Iasi, Románia, 2007) rendezvény előkészületei is folynak már.

A kutatócsoportnak a pályázat témakörében publikált eredményei alapján a témavezető meghívást kapott egy EU Marie Curie Training Course (Micro and Nano Deposition, MINDE) konzorciumi pályázatban való részvételre, amely pályázat sikeres volt. Ennek keretében évente 1 hetes tanfolyamot szerveznek európai fiatal kutatók számára a 2005-2008 időszakban. Az első MINDE tanfolyamon (Barcelona, 2005) a kétórás nyitó előadást a jelen OTKA pályázat témavezetője tartotta „Atomistic aspects of nucleation and growth, surface properties, deposition from liquid and gaseous phases” címmel (mivel ez általános szakirodalmi áttekintés volt, ezért nem szerepelt a pályázat témakörében tartott meghívott előadások listájában). Megemlítendő még, hogy az elektrokémiai multirétegezőállításban és ezen rétegek vizsgálatában elért eredmények alapján az OTKA témavezetőt a MINDE konzorcium mögött álló European Academy of Surface Technology (EAST) nemzetközi szakmai szervezet a tagjai közé választotta 2006-ban, mint Magyarország tudományos képviselőjét az EAST-ben (ld.: [www.east-site.net](http://www.east-site.net), amely honlapon a MINDE tanfolyammal kapcsolatos adatok is elérhetők).



A T 037 673. számú, "Alagutazó mágneses ellenállás (TMR) ferromágneses/szigetelő nanoszerkezetekben" című OTKA témában a kutatás kezdete óta készült publikációk ([IF] = folyóiratok impaktfaktora a Journals Citation Report tárgyévi, illetve utolsó elérhető (2004. évi) adatai alapján; [FH] = a közleményekre kapott független hivatkozások száma).

#### A. Publikáció nemzetközi folyóiratban (összesített impaktfaktor: 19.16)

1. Cziráki Á; Köteles M; Péter L; Kupay Z; Pádár J; Pogány L; Bakonyi I; Uhlemann M; Herrich M; Arnold B; Thomas J; Bauer HD; Wetzig K: Correlation between interface structure and giant magnetoresistance in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers. *Thin Solid Films* **433**: 237-242 (2003) [IF = 1.60] [FH = 2]
2. Cziráki Á; Gemming T; Weihnacht V; Wetzig K; Péter L; Pádár J; Bakonyi I; Tichy G: Co-deposition, dissolution and replacement process during electrochemical deposition of Co/Cu multilayers. *Microsc Microanal* **9** Suppl. 3: 244-245 (2003) [IF = 1.65] [FH = 0]
3. Weihnacht V; Péter L; Tóth J; Pádár J; Kerner Zs; Schneider CM; Bakonyi I: Giant magnetoresistance in Co-Cu/Cu multilayers prepared by various electrodeposition control modes. *J Electrochem Soc* **150**: C506-C515 (2003) [IF = 2.36] [FH = 8]
4. Alper M; Baykulb MC; Péter L; Tóth J; Bakonyi I: Preparation and characterisation of electrodeposited Ni-Cu/Cu multilayers. *J Appl Electrochem* **34**: 841-848 (2004) [IF = 0.98] [FH = 0]
5. Bakonyi I; Péter L; Rolik Z; Kiss-Szabó K; Kupay Z; Tóth J; Kiss LF; Pádár J: Decomposition of the giant magnetoresistance of multilayers into ferromagnetic and superparamagnetic contributions. *Phys Rev B* **70**: 054427/1-10 (2004); [ezt a közleményt beválogatták egy virtuális elektronikus folyóiratba is: *Virtual J Nanoscale Sci Technol* **10**(11), 2004 [available at: <http://www.vjnano.org>] [IF = 3.08] [FH = 5]
6. Liu QX; Péter L; Tóth J; Kiss LF; Cziráki Á; Bakonyi I: The role of nucleation in the evolution of giant magnetoresistance with layer thicknesses in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers. *J Magn Magn Mater* **280**: 60-74 (2004) [IF = 1.03] [FH = 4]
7. Bakonyi I; Péter L; Weihnacht V; Tóth J; Kiss LF; Schneider CM: Giant magnetoresistance in electrodeposited multilayer films. The influence of superparamagnetic regions; *J Optoelect Adv Mater* **7**: 589-598 (2005) {a D.8 meghívott előadás anyaga} [IF = 1.00] [FH = 0]
8. Liu QX; Péter L; Pádár J; Bakonyi I: Ferromagnetic and superparamagnetic contributions in the magnetoresistance of electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers; *J Electrochem Soc* **152**: C316-C323 (2005) [IF = 2.36] [FH = 0]
9. Cziráki Á; Péter L; Weihnacht V; Tóth J; E. Simon; Pádár J; Pogány L; Schneider CM; Gemming T; Wetzig K; Tichy G; Bakonyi I: Structure and giant magnetoresistance behaviour of Co-Cu/Cu multilayers electrodeposited under various deposition conditions; *J Nanosci Nanotechnol* **6**: 2000-2012 (2006) [IF = 2.02] [FH = 0]
10. Péter L; Rolik Z; Kiss LF; Tóth J; Weihnacht V; Schneider CM; Bakonyi I: Temperature dependence of giant magnetoresistance and magnetic properties in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers: the role of superparamagnetic regions; *Phys Rev B* **73**: 174410/1-10 (2006) [IF = 3.08] [FH = 1]

**B. Publikáció nemzetközi konferencia kiadványában:**

1. Bakonyi I; Péter L: Progress on electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR) behaviour: 1993-2004; In: Krongelb S et al (ed.), *Magnetic Materials, Processes and Devices VIII*; The Electrochemical Society, Pennington, NJ, U.S.A., ; ECS PV 2004-23: 227-244 (2006)  
{a D.10 meghívott előadás anyaga}
2. Bakonyi I; Péter L: Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR) behaviour; In: Proc. Int. Workshop on Nanostructured Materials by Electroplating (Sandanski, Bulgaria, 2006). Eds. D. Stoychev, E. Valova, I. Krastev and N. Atanasov (St. Kliment Ohridski University Press, Sofia, 2006), pp. 75-80.  
{a D.12 meghívott előadás anyaga}

**C. Könyvrészlet:**

1. Péter L; Bakonyi I: Electrodeposition and properties of nanoscale magnetic/non-magnetic metallic multilayer films; Chapter 14 in: *Electrocrystallization in Nanotechnology*; Ed. G. Staikov (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2006), nyomdában

**D. Nemzetközi konferencián tartott meghívott előadás:**

1. Bakonyi I; Rolik Z; Kiss-Szabó K; Kupay Z; Péter L; Tóth J; Kiss LF: Decomposition of the giant magnetoresistance of electrodeposited multilayers into ferromagnetic and superparamagnetic contributions. In: Program and Abstract Booklet of the 2<sup>nd</sup> Int. Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Budapest: 2002, pp. 19.
2. Cziráki Á; Köteles M; Péter L; Kupay Z; Pádár J; Pogány L; Bakonyi I; Uhlemann M; Herrich M; Arnold B; Thomas J; Bauer HD; Wetzig K: Correlation between interface structure and giant magnetoresistance in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers. 2<sup>nd</sup> Int. Workshop on Electrodeposited Nanostructures (Res. Inst. Solid State Physics, HAS, Budapest, 2002), pp. 14.
3. Péter L; Weihnacht V; Tóth J; Pádár J; Kerner Zs; Schneider CM; Bakonyi I: Giant magnetoresistance in Co-Cu/Cu multilayers prepared by various electrodeposition control modes. 2<sup>nd</sup> Int. Workshop on Electrodeposited Nanostructures (Res. Inst. Solid State Physics, HAS, Budapest, 2002), pp. 18.
4. Péter L; Weihnacht V; Kupay Z; Cziráki Á; Pádár J; Pogány L; Tóth J; Bakonyi I: Pulse-plating versus d.c. plating: Purposes and ways of optimization. In: *Abstract Booklet of the European Academy of Surface Technology (EAST) Forum 2003: Optimised Electrodeposition for Modern Applications – Pulse-Plating and Microsystems*, Lyngby, Denmark: 2003, pp. 3.
5. Bakonyi I; Péter L; Rolik Z; Kiss-Szabó K; Kupay Z; Tóth-Kádár E; Liu QX; Tóth J; Kiss LF: Electrodeposited magnetic/non-magnetic multilayers: specialties and generalities. In: *Program and Abstracts of the Int. Workshop on Nuclear Methods in Studying Thin Films and Heterostructures*, Budapest: 2003.
6. Bakonyi I; Liu QX; Péter L; Tóth J; Kiss LF: Evolution of giant magnetoresistance with layer thicknesses in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers. In: Program and Abstracts of the 3<sup>rd</sup> Int. Workshop on Electrodeposited Nanostructures EDNANO-3, Newcastle, U.K.: 2004, pp. 7.
7. Péter L; Liu QX; Bakonyi I; Kerner Zs: Relevance of potentiodynamic method and current transient analysis in parameter selection for multilayer pulse-plating. 3<sup>rd</sup> Int. Workshop on Electrodeposited Nanostructures EDNANO-3 (University of Newcastle, U.K., 2004) pp. 20.
8. Bakonyi I, Péter L, Weihnacht V, Tóth J, Kiss LF, Schneider CM: Giant magnetoresistance (GMR) in electrodeposited multilayer films: the influence of superparamagnetic regions; 7<sup>th</sup> Int. Conf. on the Physics of Advanced Materials (Iasi, Romania, 2004) [ld. A.7 publikáció]

9. Péter L: Interface formation during electrodeposition of metallic nanolayers. *Gordon Research Conference on Electrodeposition* (New London, New Hampshire, U.S.A., 2004)
10. I. Bakonyi, L. Péter: Recent progress on electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR) behaviour. *8th Int. Symp. on Magnetic Materials, Processes, and Devices (206th Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, USA, 2004)* [ld. B.1 publikáció]
11. I. Bakonyi, L. Péter: Giant magnetoresistance (GMR) in (electrodeposited) magnetic nanostructures. *4th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures (March 2006, Dresden, Germany)*
12. Bakonyi I; Péter L: Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR) behaviour; *Proc. Int. Workshop on Nanostructured Materials by Electroplating (Sandanski, Bulgaria, 2006)* [ld. B.2 publikáció]
13. Bakonyi I, Péter L, Liu QX, Kerner Z: Optimization of the deposition parameters of Co-Cu/Cu multilayers and its impact on magnetoresistance. *EAST FORUM 2006 (Schwäbisch Gmünd, Germany, 2006)*

**E. Nemzetközi konferencián tartott szóbeli előadás:**

1. Bakonyi I; Péter L; Rolik Z; Kiss-Szabó K; Kupay Z; Tóth J; Kiss LF: Magnetic properties and giant magnetoresistance (GMR) of electrodeposited multilayer films. In: *Abstract Book of the 2<sup>nd</sup> Int. Workshop on Amorphous and Nanostructured Magnetic Materials (Iasi, Romania, 2003)*, pp. O.9

**F. Nemzetközi konferencián bemutatott poszter:**

1. Alper M; Bakonyi I; Tóth J; Péter L: Parameters influencing structure and magnetoresistance of electrodeposited Ni/Cu multilayers. In: *Program and Abstract Booklet of the 2<sup>nd</sup> Int. Workshop on Electrodeposited Nanostructures*, Budapest: 2002, pp. 21
2. V. Weihnacht, L. Péter, J. Tóth, Zs. Kerner, C.M. Schneider, I. Bakonyi: Influence of electrodeposition conditions on the giant magnetoresistance (GMR) of magnetic/non-magnetic Co-Cu/Cu multilayers. *Gordon Research Conference on Magnetic Nanostructures (Il Ciocco, Italy, 2002)*

Budapest, 2006. aug. 11.

Dr. Bakonyi Imre  
témavezető